



⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 4004560 A1

⑯ Int. Cl. 5:
H 05 H 1/46

H 01 J 49/10
H 01 P 3/06
G 01 N 27/62

DE 4004560 A1

⑯ Aktenzeichen: P 40 04 560.9
⑯ Anmeldetag: 14. 2. 90
⑯ Offenlegungstag: 16. 8. 90

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

15.02.89 JP 01-033579

⑯ Anmelder:

Hitachi, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑯ Vertreter:

Pagenberg, J., Dr.jur.; Frohwitter, B., Dipl.-Ing.,
Rechtsanwälte; Geißler, B., Dipl.-Phys.Dr.jur., Pat.-
u. Rechtsanw.; Bardehle, H., Dipl.-Ing.; Dost, W.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Altenburg, U., Dipl.-Phys.,
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑯ Erfinder:

Okamoto, Yukio, Sagamihara, JP; Yasuda, Makoto,
Kodaira, JP; Koga, Masataka, Katsuta, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Mikrowelleninduzierte Plasmaquellen

Eine mikrowelleninduzierte Plasmaquelle beinhaltet einen koaxialen Wellenleiter, der aus einem zylindrischen Außenleiter und einem inneren Leiter, der die Form einer spiralförmigen Spule hat, gemacht ist, einen Entladungstabus, der in die spiralförmige Spule in ihrer axialen Richtung eingesetzt ist und einen inneren Tubus zum Einführen einer Probe und einen äußeren Tubus zum Einführen eines Plasmagases aufweist, so daß eine Doppeltubusstruktur ausgebildet ist, eine Entladungstabus-Kühlleinrichtung, um ein abkühlendes Gas dazu zu veranlassen, entlang der äußeren Peripherie von dem Entladungstabus in Richtungen parallel zu dessen Achse zu fließen, und eine Einrichtung zum Versorgen des koaxialen Wellenleiters mit Mikrowellenleistung. Wenn die mikrowelleninduzierte Plasmaquelle als Lichtquelle eines Spektrometers oder als Ionenquelle eines Massenspektrometers benutzt wird, kann ein Spurenelement leicht qualitativ oder quantitativ bestimmt werden.

DE 4004560 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Verbesserung bei Spurenelementanalysatoren, die ein Plasma benutzen und bei Material- und biologischen Wissenschaften benutzt werden zur quantitativen Bestimmung eines Spurenelements wie ein Plasmaquellspektrometer und ein Plasmaemissionsspektrometer und insbesondere auf eine Verbesserung bei einem Plasmagenerator, der Mikrowellenentladung benutzt und als die Plasmaquelle der oben genannten Spurenelementanalysatoren benutzt wird.

Ein Beispiel einer konventionellen mikrowelleninduzierten Plasmaquelle wird auf den Seiten 583 bis 592 der Spektrochemika Acta, Bd. 37B, Nr. 7, 1982 beschrieben. Die Fig. 2A und 2B zeigen den Aufbau dieses Beispiels. In den Fig. 2A und 2B ist gezeigt: ein Koaxial-Kabelverbinder 1 zum Anlegen einer Mikrowelle, ein Mikrowellenkoppler 2, ein Tuner 2' für den Koppler 2, ein Tuner 3 zum Einstellen der Länge g eines Abstands bzw. Spalts zwischen der Spitze eines inneren Tubus bzw. einer Röhre 3' und einer dünnen Platte 4, ein Tuner 5 zum Einstellen der Länge eines Hohlraums 6, eine Wand 6' des Hohlraums 6, ein Quarzentladungstabus 7, ein Protagas 8 und ein Einlaß eines kühlenden Gases (z. B. Luft).

Diese Plasmaquelle kann zum Analysieren einer gasförmigen Probe benutzt werden, aber sie schenkt der Analyse einer flüssigen Probe nicht genügend Beachtung. Deshalb besteht ein Problem, daß die Arten einer zu analysierenden Probe begrenzt sind. Darüber hinaus hat das obige Beispiel Probleme, daß ein Einführungswirkungsgrad einer Probe gering ist, und daß der Ionisierungswirkungsgrad einer eingeführten Probe auch gering ist.

Genauer gesagt wird, wie es offensichtlich aus den Fig. 2A und 2B hervorgeht, eine Mikrowellenleistung zur Herstellung eines Plasmagas an den Hohlraum 6 durch ein Koaxialkabel angelegt. Somit beträgt die an den Hohlraum angelegte Mikrowellenleistung höchstens 500 Watt und es ist unmöglich, eine flüssige Probe direkt zu analysieren. Darüber hinaus wird in dem Koaxialkabel ein großer Leistungsverlust erzeugt. Darüber hinaus hat der Koppler 2 einen komplizierten Aufbau und es ist nicht leicht, den Koppler 2 einzustellen.

Zusätzlich basiert das in dem obigen Beispiel ausgebildete Plasma auf einer Oberflächenwelle. Daher ist es unmöglich, ein Plasma der Form eines Flußverstärkers bzw. einer Ringröhre bzw. einer Pille ausreichend zu erzeugen. Weiterhin wird die Mischung einer Probe und eines Plasmagas an den Entladungstabus angelegt. Demgemäß ist der Probeeinführungswirkungsgrad gering und der Ionisierungswirkungsgrad der eingeführten Probe ist auch gering. Daher ist die Erfassungsgrenze eines Spurenelementes (d. h. die Empfindlichkeit für das Spurenelement) gering.

Es ist eine Aufgabe der Erfindung, eine mikrowelleninduzierte Plasmaquelle zu schaffen, die die oben angesprochenen Probleme lösen kann und als Plasmaquelle eines Spurenelementanalysators, der Plasma anwendet, benutzt werden kann.

Um die oben genannte Aufgabe zu lösen, wird erfundungsgemäß eine mikrowelleninduzierte Plasmaquelle geschaffen, in der, wie in Fig. 1 gezeigt, ein koaxialer Wellenleiter, der aus inneren und äußeren Leitern gemacht ist, mit einer Mikrowelle versorgt ist, wobei der innere Leiter, der für einen plasmaerzeugenden Teil vorgesehen ist, aus einer spiralförmigen Spule gebildet

ist, um eine zirkularpolarisierte Welle anzuregen bzw. zu erzeugen, und ein Entladungstabus ist in die spiralförmige Spule eingesetzt, um ein Plasma in dem Entladungstabus mit der Hilfe der zirkularpolarisierten Welle auszubilden.

Darüber hinaus hat der Entladungstabus zumindest eine Doppeltubusstruktur, um eine Probe und ein Plasmagas einzeln in den Entladungstabus einzuführen und um die Probe wirksam in einen mittleren Teil eines Plasmas, das aus dem Plasmagas gebildet ist, zu bringen.

Des weiteren wird ein kühlende Gas (z. B. Luft) dazu veranlaßt, entlang der äußeren Peripherie von dem Entladungstabus in Richtungen parallel zu dessen Achsen zu fließen, um zumindest den Entladungstabus wirksam abzukühlen.

Wenn unter Bezugnahme auf Fig. 1 der innere Leiter des koaxialen Wellenleiters bzw. der Wellenführung aus einer spiralförmigen Spule 30 gebildet ist, erzeugt ein hochfrequenter Strom, der durch die Spule 30 fließt, ein radiales elektrisches Feld und ein induziertes axiales magnetisches Feld in dem Entladungstabus 70 und erzeugt auf diese Weise einen zirkularpolarisierten Modus. Wegen dem zirkularpolarisierten Modus wird ein pillenförmiges Plasma 100 wirksam aus einem Plasmagas 80 gebildet, das in einen Entladungstabus 70 eingeführt ist, d. h. die Plasmatemperatur in einem peripheren Teil ist höher als diejenige Plasmatemperatur in einem zentralen Teil.

Darüber hinaus wird eine flüssige Probe 90 von einem (nicht gezeigten) Vernebelungssapparat in einen zentralen Teil des pillenförmigen Plasmas 100 mittels eines Probeeinlaßtubus 71 eingeführt. Deshalb kann die flüssige Probe 90 wirksam aufgeteilt (d. h. atomisiert), angeregt und ionisiert werden.

Darüber hinaus wird ein kühlendes Gas 60 (z. B. Luft) in ein Kühlgerät 50 durch ein Einlaßrohr 51 eingeführt, so daß das kühlende Gas 60 entlang der äußeren Peripherie von dem Entladungstabus 70 in Richtungen parallel zu dessen Achse fließen. Deshalb kann nicht nur der Entladungstabus 70, sondern auch die spiralförmige Spule 30 wirksam abgekühlt werden.

Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit der Zeichnung. Es zeigt

Fig. 1 einen Längsschnitt, der die Grundkonstruktion eines Ausführungsbeispiels einer erfundungsgemäßen mikrowelleninduzierten Plasmaquelle zeigt,

Fig. 2A und 2B sind Längs- und Querschnitte, die jeweils ein Beispiel einer konventionellen mikrowelleninduzierten Plasmaquelle zeigen, und

Fig. 3A, 3B und 3C sind schematische Diagramme, die die Entladungstabsteile anderer Ausführungsbeispiele einer erfundungsgemäßen mikrowelleninduzierten Plasmaquelle zeigen.

Nun werden Ausführungsbeispiele der Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnung erklärt.

Fig. 1 zeigt die grundlegende Konstruktion eines Ausführungsbeispiels einer erfundungsgemäßen mikrowelleninduzierten Plasmaquelle. In Fig. 1 wird gezeigt: ein ebener Wellenleiter 10, der aus Kupfer oder anderem gemacht ist und innere Abmessungen von beispielsweise 8,6 mm \times 109,2 mm \times 85 mm hat, ein Koaxial-Transformator, der aus Kupfer oder anderem gemacht ist und beispielsweise die Form eines zirkulären Kegelstumpfes hat, bei dem der untere Durchmesser 30 mm und der obere Durchmesser 20 mm ist, und eine spiralförmige Spule 30, die aus Kupfer oder anderem gemacht

ist, und einen Spulendurchmesser von beispielsweise 20 bis 5 mm, einen Spulenabstand bzw. eine Teilung von beispielsweise 10 bis 2 mm hat, der Drahdurchmesser in einem Bereich von beispielsweise 1 bis 10 mm und die Windungsanzahl in einem Bereich von beispielsweise 1 bis 10 liegt. Ein Ende der spiralförmigen Spule 30 ist eingesetzt in und wird gehalten durch eine Nut 21, die in dem Koaxial-Transformator 20 vorgesehen ist. Weiterhin ist ein zylindrischer Außenleiter 40 aus Kupfer oder anderem gemacht und hat einen Innendurchmesser von beispielsweise 40 mm und eine Länge von beispielsweise 20 bis 70 mm. Ein Durchgangsloch 42 mit einem Durchmesser, der größer als der Außenleiterdurchmesser von einem Entladungstibus 70 ist, ist in einer Abschlußwand 44 des Außenleiters 40 vorgesehen, um den Entladungstibus 70 durch die Abschlußwand 44 zu führen. Weiterhin ist ein Loch 41 zum Befestigen des anderen Endes der spiralförmigen Spule 30 in der Abschlußwand 44 vorgesehen. Wenn die spiralförmige Spule 30 in einen schwebenden bzw. losen Zustand versetzt wird, ist das Loch 41 nicht vorgesehen. Eine Vielzahl von Luftlöchern 43 kann, wenn es notwendig ist, in der Abschlußwand 44 vorgesehen sein. Die Luftlöcher 43 können ein Geräusch, das durch Luftkühlung erzeugt wird, verringern. Weiterhin zeigt Fig. 1 eine Kühlvorrichtung 50, die aus Kupfer oder anderem gemacht ist, ein Einlaßrohr 51 für kühlendes Gas, ein kühlendes Gas 60 (z. B. Hochdruckluft), ein Einlaßrohr 71 für die Probe, das aus Quarz, Keramik oder anderem gemacht ist und eine dünne Spitze 72 hat, ein Einlaßrohr 73 für Plasmagas, das mit dem Entladungstibus 70 zum Einführen eines Plasmagases 80 (z. B. Argon, Stickstoff, Helium oder andere) in den Entladungstibus 70 verbunden ist, eine Mischung 90 aus einer Probe und einem Trägergas, das mit dem Plasmagas 80 identisch ist, wobei die Mischung von einem Vernebelungsapparat (nicht gezeigt) zugeführt wird und im folgenden als "Probe" bezeichnet wird, ein Hochtemperaturplasma 100 in Pillenform, diffundiertes Plasma 110 und ein zylindrisches Abschirmgehäuse 120, das aus rostfreiem Stahl gemacht ist zum Verhindern des Austretens von Mikrowellenleistung. Das bedeutet, daß das Abschirmgehäuse 120 zum Zwecke von Sicherheit und Schutz vorgesehen ist. Das Abschirmgehäuse 120 hat eine Vielzahl von Löchern zum Abführen erwärmer Luft nach außen. Eine Öffnung bzw. ein Anschluß für die optische Messung des Plasmas kann in dem Abschirmgehäuse 120 vorgesehen sein, wenn es notwendig ist. Weiterhin zeigt Fig. 1 einen Sammelkonus 130, der aus Nickel oder anderem gemacht ist und in seiner Mitte eine Öffnung 131 mit einem Durchmesser von 0,5 bis 1 mm aufweist, ein Spektrometer 140 (auch ein Vakuumspektrometer) zum spektrochemischen Analysieren von Licht, das aus dem Plasma ausgesendet wird, und/oder einen Massenanalysator (z. B. ein Massenspektrometer), das eine Ionenaustrittsstelle einschließt zum Durchführen einer massenspektrometrischen Analyse für Ionen, die in dem Plasma erzeugt sind, eine Mikrowellenleistungsquelle 150 zum Anlegen von beispielsweise 0,5 bis 5 kW bei 2,45 GHz und einen kegelförmigen Wellenleiter 160 zum Verbinden eines standardmäßigen Wellenleiters (nicht gezeigt) mit dem ebenen Wellenleiter 10.

Als nächstes wird die grundsätzliche Betriebsart des Ausführungsbeispiels erklärt. Von der Mikrowellenleistungsquelle 150 abgegebene Mikrowellenleistung 151 wird durch den standardmäßigen Wellenleiter und den kegelförmigen Wellenleiter 160 zu dem ebenen Wellenleiter 10 übertragen. Es muß nicht erwähnt werden, daß ein Isolator (nicht gezeigt), ein Leistungsmesser (nicht gezeigt) und ein Tuner (nicht gezeigt) in den Übertragungsweg bzw. Ausarbeitungsweg von der Mikrowellenleistungsquelle 150 zu dem ebenen Wellenleiter 10 angeordnet sind. Die an den ebenen Wellenleiter 10 angelegte Mikrowellenleistung wird an die spiralförmige Spule 30 (nämlich den Innenleiter) durch den Koaxial-Transformator 20 gegeben. Zu dieser Zeit fließt ein hochfrequenter Strom durch die spiralförmige Spule 30, wodurch ein radiales elektrisches Feld und ein axiales magnetisches Feld erzeugt werden. Das in den Entladungstibus 70 eingeführte Plasmagas 60 wird durch die Wirkung der obigen elektrischen und magnetischen Felder angeregt und ionisiert, und somit wird das pillenförmige Plasma 100 erzeugt. Wenn die Probe 90 von dem Einlaßrohr 71 für die Probe in einen mittleren Teil des pillenförmigen Plasmas 100 eingeführt wird, wird die Probe 90 wirksam getrennt, angeregt und ionisiert, ohne in den peripheren Teil des Plasmas diffundiert zu werden. Zu dieser Zeit kann in dem Plasma erzeugtes Licht mittels des Spektrometers 140 analysiert werden, und in dem Plasma erzeugte Ionen können durch den Massenanalysator 140 analysiert werden.

Die Fig. 3A, 3B und 3C zeigen modifizierte Versionen des Entladungstibus 70. Im einzelnen zeigt Fig. 3A einen Fall, bei dem ein kühlernder Tubus 76 an der Außenseite des Entladungstibus 70 angeordnet ist, und das kühlende Gas 60 wird von einem Einlaßrohr 77 in den kühlernden Tubus 76 eingeführt, um das kühlende Gas 60 dazu zu veranlassen, entlang der äußeren Peripherie des Entladungstibus 70 in Richtungen parallel zu dessen Achse zu fließen. In diesem Fall sind die Küleinrichtung 50 und das Einlaßrohr 51 für kühlendes Gas der Fig. 1 nicht notwendig. Der in Fig. 3A gezeigte Aufbau ist bezüglich der Fähigkeit, den Entladungstibus 70 der Küleinrichtung von Fig. 1 überlegen.

Andererseits zeigen die Fig. 3B und 3C einen Fall, bei dem die Mischung aus dem Plasmagas 80 und der Probe 90 einem Entladungstibus 78 wie in der konventionellen Plasmaquelle zugeführt wird, d. h. sie zeigen vereinfachte Entladungstuben. Weiterhin wird der Durchmesser jenes Teils 74 des Entladungstibus 70 oder 78, der in der spiralförmigen Spule 30 plaziert ist, zweckmäßig geeignet festgelegt bzw. ausgelegt. Darüber hinaus kann ein Endteil 75 von dem Entladungstibus 70 oder 78 zweckmäßig eine geeignete Form wie einen zirkularen Kegel haben (z. B. Stabilisierung von Plasma, Verringerung von Verlusten oder Abstrahlung von Wärme).

Wie vorstehend erklärt worden ist, werden bei einer erfundsgemäßen mikrowelleninduzierten Plasmaquelle die spiralförmige Spule des koaxialen Wellenleiters und der Entladungstibus, der eine Doppeltubusstruktur hat, gleichzeitig gekühlt, indem ein kühlendes Gas dazu veranlaßt wird, entlang der äußeren Peripherie des Entladungstibus in Richtungen parallel zu dessen Achsen zu fließen, d. h., daß eine Küleinrichtung mit einfacherem Aufbau benutzt wird. Darüber hinaus kann ein pillenförmiges Plasma stabil ausgebildet sein, auch wenn eine Mikrowellenleistung von mehr als 0,5 kW an den Wellenleiter gelegt ist. Demgemäß kann nicht nur eine gasförmige Probe, sondern auch eine flüssige Probe wirksam getrennt, angeregt und ionisiert werden. Deshalb kann eine erfundsgemäße mikrowelleninduzierte Plasmaquelle die Erfassungsgrenze eines Spurenelements, das in einer Probe enthalten ist, um einen Faktor von 10 oder mehr erhöhen, verglichen mit einem Fall, bei dem das Spurenelement quantitativ

durch Benutzung der konventionellen Plasmaquelle bestimmt wird. Wenn z. B. eine erfundungsgemäße mikrowelleninduzierte Plasmaquelle benutzt wird, ist die Erfassungsgrenze von Kalzium 1 ppb oder weniger.

Weiterhin ist eine erfundungsgemäße mikrowelleninduzierte Plasmaquelle leicht einzustellen und leicht zu bedienen bzw. zu betreiben.

Zusätzlich ist die mikrowelleninduzierte Plasmaquelle mit einem Abschirmgehäuse ausgestattet. Demgemäß werden Schwierigkeiten aufgrund des Austretens von Mikrowellen verringert.

Patentansprüche

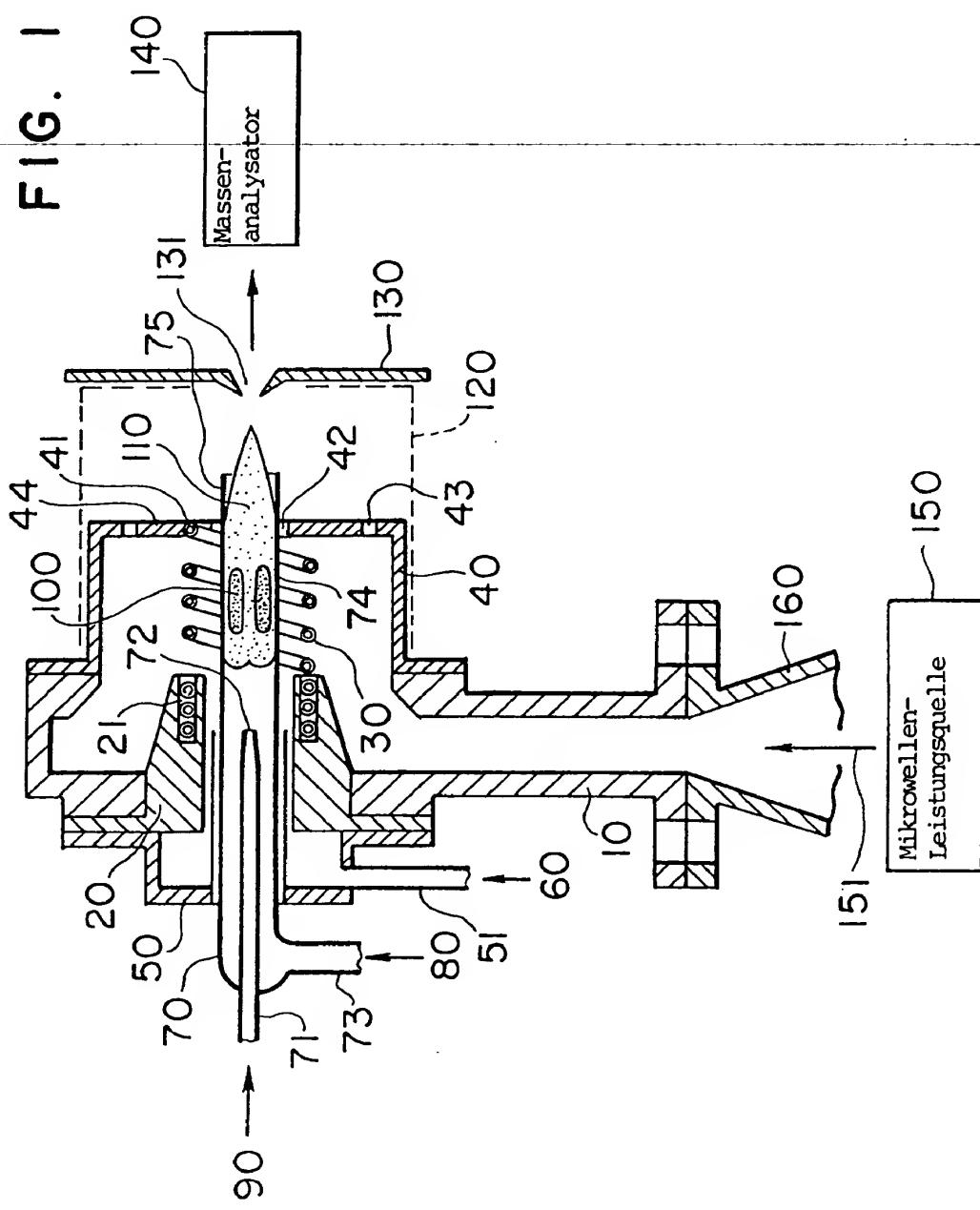
1. Mikrowelleninduzierte Plasmaquelle mit einem koaxialen Wellenleiter aus einem zylindrischen äußeren Leiter (40) und einem inneren Leiter, wobei der innere Leiter aus einer spiralförmigen Spule (30) gebildet ist, 15
einem Entladungstabus, der eine Doppeltubusstruktur hat und in die spiralförmige Spule (30) in deren axialer Richtung eingesetzt ist, wobei die Doppeltubusstruktur aus einem inneren Tubus (71) zum Einführen einer Probe (90) und einem äußeren Tubus (70) zum Einführen eines Plasmagases (80) gebildet ist, 20
einer Entladungstabus-Kühlleinrichtung (50, 51), um ein abkühlendes Gas (60) dazu zu veranlassen, entlang der äußeren Peripherie von dem Entladungstabus in Richtungen parallel zu dessen Achse zu 25
fließen, und einer Einrichtung (150, 160, 10) zum Anlegen von Mikrowellenleistung an den koaxialen Wellenleiter.
2. Plasmaquelle nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Abschirmgehäuse (120) zum Verhindern des Austretens von Mikrowellenleistung aus dem koaxialen Wellenleiter nach außen. 35
3. Plasmaquellen-Massenspektrometer mit einer mikrowelleninduzierten Plasmaquelle, die einen koaxialen Wellenleiter, einen Entladungstabus, 40
eine Entladungstabus-Kühlleinrichtung (50, 51), und eine Einrichtung (150, 160, 10) zum Anlegen von Mikrowellenleistung an den koaxialen Wellenleiter hat, wobei der koaxiale Wellenleiter aus einem zylindrischen äußeren Leiter (40) und einem inneren 45
Leiter gemacht ist, wobei der innere Leiter aus einer spiralförmigen Spule (30) gebildet ist, der Entladungstabus einen inneren Tubus (71) zum Einführen einer Probe (90) und einen äußeren Tubus (70) zum Einführen eines Plasmagases (80) hat, so daß 50
eine Doppeltubusstruktur gebildet ist, der Entladungstabus in die spiralförmige Spule (30) in ihrer axialen Richtung eingesetzt ist, die Entladungstabus-Kühlleinrichtung ein abkühlendes Gas (60) dazu veranlaßt, entlang der äußeren Peripherie von 55
dem Entladungstabus in Richtungen parallel zu dessen Achsen zu fließen, und einem Massenspektrometer (140) zum Ausführen einer massenspektrometrischen Analyse für Ionen, ausgestoßen aus einem Plasma (100), das in der 60
mikrowelleninduzierten Plasmaquelle erzeugt ist.
4. Ein Plasmaemissionsspektrometer mit einer mikrowelleninduzierten Plasmaquelle mit einem koaxialen Wellenleiter, einem Entladungstabus, einer Entladungstabus-Kühlleinrichtung (50, 65
51), und einer Einrichtung (150, 160, 10) zum Anlegen von Mikrowellenleistung an den koaxialen Wellenleiter, wobei der koaxiale Wellenleiter aus

einem zylindrischen äußeren Leiter (40) und einem inneren Leiter gemacht ist, wobei der innere Leiter aus einer spiralförmigen Spule (30) gebildet ist, der Entladungstabus einen inneren Tubus (71) zum Einführen einer Probe (90) und einen äußeren Tubus (70) zum Einführen eines Plasmagases (80) hat, so daß eine Doppeltubusstruktur gebildet ist, der Entladungstabus in die spiralförmige Spule (30) in ihrer axialen Richtung eingesetzt ist, die Entladungstabus-Kühlleinrichtung ein abkühlendes Gas (60) dazu veranlaßt, entlang der äußeren Peripherie des Entladungstabus in Richtungen parallel zu dessen Achse zu fließen, und einen Spektrometer (140) zum Ausführen einer spektrochemischen Analyse für ein von einem Plasma (100) emittiertes Licht, wobei das Plasma in der mikrowelleninduzierten Plasmaquelle erzeugt ist.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —

FIG. 1



Mikrowellen-
leistung

FIG. 2A

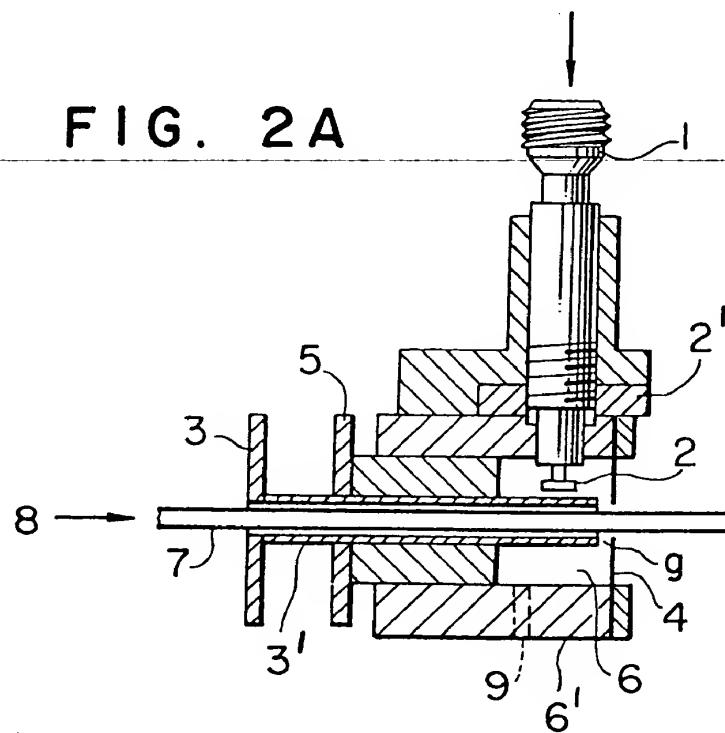


FIG. 2B

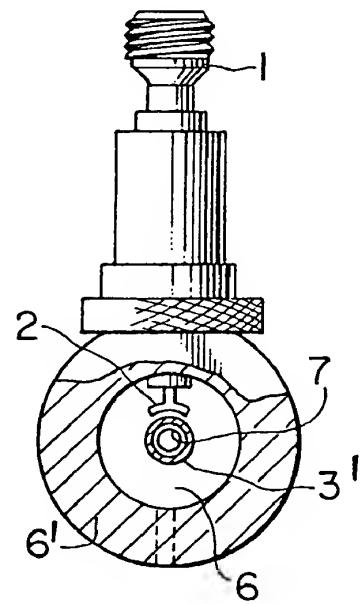


FIG. 3A

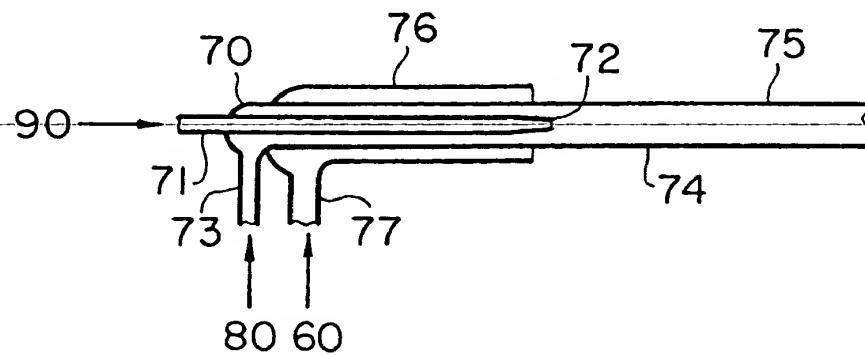


FIG. 3B



FIG. 3C

